

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-257735

(43)Date of publication of application : 18.11.1991

(51)Int.Cl.

H01J 1/26

H01J 1/14

(21)Application number : 02-056855

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 07.03.1990

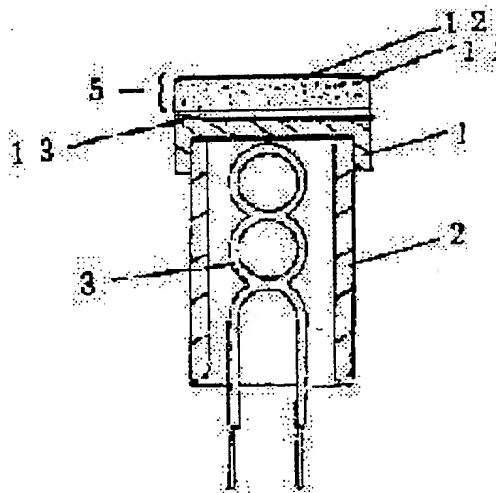
(72)Inventor : SAITO MASATO  
SUZUKI RYO  
FUKUYAMA KEIJI  
OHIRA TAKUYA  
WATABE KEIJI  
NAKANISHI TOSHIO  
SANO KINJIRO  
KAMATA TOYOICHI  
SHINJO TAKASHI

## (54) CATHODE FOR ELECTRON TUBE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To enable actions under high current density which is equal to or more than  $2A/cm^2$  by forming a specified metallic layer on a substrate, and thereby forming a specified electron emissive material layer so as to be adhered.

CONSTITUTION: The upper surface of a substrate 1 has a metallic layer 13, which is made of at least one kind of metal out of W, Mo, Ta, Cr, Si and the like. And the metallic layer 13 is covered with an electron emissive material layer 5 which is mainly composed of alkali earth metal oxide 11 containing, at least barium, besides strontium and/or calcium, and of rare earth metal oxide containing 0.01 to 25% scandium oxide by weight, yttrium oxide and the like. By this constitution, life characteristics for actions under high current density which is equal to or more than  $2A/cm^2$ , is thereby remarkably enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]



[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office



## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-257735

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 J 1/26  
1/14

識別記号

B  
A

庁内整理番号

9058-5E  
9058-5E

⑬ 公開 平成3年(1991)11月18日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子管用陰極

⑰ 特 願 平2-56855

⑱ 出 願 平2(1990)3月7日

⑲ 発 明 者 齋 藤 正 人 神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生  
活システム研究所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 量 神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生  
活システム研究所内

⑲ 発 明 者 福 山 敬 二 神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生  
活システム研究所内

⑲ 発 明 者 大 平 卓 也 神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生  
活システム研究所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
㉑ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子管用陰極

## 2. 特許請求の範囲

(1) 主成分がニッケルからなり、少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体上に少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属の酸化物を含有してなる電子放射物質層を被着形成した電子管用陰極において、この還元剤の少なくとも一種より還元性が同等、または小さく、かつニッケルより還元性が大きい金属を主成分とする金属層を基体と電子放射物質層との間に形成するとともに、電子放射物質層が0.01~25重量%の希土類金属酸化物を含むことを特徴とする電子管用陰極。

(2) 金属層の厚みが2.0μm以下であることを特徴とする請求項1記載の電子管用陰極。

(3) 金属層を形成した基体は真空中または還元雰囲気中で最高温度が800~1100℃で加熱処理を施すことを特徴とする請求項1記載の電子管用陰極。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明はテレビ用ブラウン管などに用いられる電子管用陰極の改良に関するものである。

[従来の技術]

第3図は例えば特公昭64-5417号公報に開示されているような、テレビ用ブラウン管や撮像管に用いられている電子管用陰極を示すものであり、図において(1)はシリコン(Si)、マグネシウム(Mg)などの還元性元素を微量含む、主成分がニッケルからなる基体、(2)はニクロムなどで構成された陰極スリーブ、(5)はこの基体(1)の上面に被着され、少なくともバリウムを含み、他にストロンチウムあるいは/及びカルシウムを含むアルカリ土類金属酸化物(11)を主成分とし、0.1~20重量%の酸化スカンジウムなどの希土類金属酸化物(12)を含んだ電子放射物質層、(3)は上記基体(1)内に配設されたヒータで、加熱により上記電子放射物質層(5)から熱電子を放出させるものである。

次に、このように構成された電子管用陰極において、基体(1)への電子放射物質層(5)の被着方法について説明すると、まずバリウム、ストロンチウム、カルシウムの三元炭酸塩と所定量の酸化スカンジウムをバインダー及び溶剤とともに混合して、懸濁液を作成する。この懸濁液を基体(1)上にスプレイ法により約800 $\mu$ mの厚みで塗布し、その後、ブラウン管の真空排気工程中にヒータ(3)によって加熱する。この時、アルカリ土類金属の炭酸塩はアルカリ土類金属酸化物に変わる。その後、アルカリ土類金属酸化物の一部を還元して半導体的性質を有するように活性化を行なうことにより、基体(1)上にアルカリ土類金属酸化物(11)と希土類金属酸化物(12)との混合物からなる電子放射物質層(5)を被着せしめているものである。

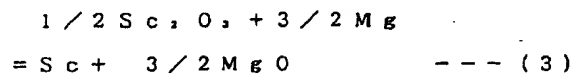
この活性化工程において、アルカリ土類金属酸化物の一部は次の様に反応しているものである。つまり基体(1)中に含有されたシリコン、マグネシウム等の還元性元素は拡散によりアルカリ土

類金属酸化物(11)と基体(1)の界面に移動して、アルカリ土類金属酸化物と反応する。例えば、アルカリ土類金属酸化物として酸化バリウム( $BaO$ )であれば次式(1)、(2)の様に反応するものである。

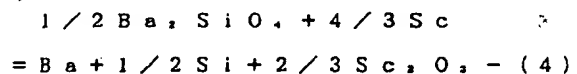


これらの反応の結果、基体(1)上に被着形成されたアルカリ土類金属酸化物(11)の一部が還元されて、酸素欠乏型の半導体となり、電子放射が容易になる。電子放射物質層に希土類金属酸化物が含まれない場合で、陰極温度700~800 $^{\circ}$ Cの動作温度で0.5~0.8A/cm<sup>2</sup>の電流密度動作が可能であり、電子放射物質層中に希土類金属酸化物が含まれた場合で、1.32~2.64A/cm<sup>2</sup>の電流密度動作が可能になる。

基体(1)のニッケル中に固溶し、一部は上記界面に存在する。



(3)式の様に反応して形成された金属状のスカンジウムは基体(1)上あるいは基体(1)のニッケルの粒界に形成された上記中間層を(4)式の様に分解する作用を有するので、過剰Baの供給が改善され、希土類金属酸化物が含まれない場合よりも高電流密度動作が可能になると考えられている。



また、特開昭52-91358号公報には機械的強度を増大するW、Moなどの高融点金属とMg、Al、Si、Zrなどの還元剤とを含有するNi

一般に酸化物陰極の電子放射能力は酸化物中の過剰Baの存在量に依存するので、希土類金属酸化物が含まれない場合には高電流動作に必要な十分の過剰Baの供給が得られず、動作可能な電流密度が小さい。すなわち、上記した反応時に生成される副生成物であって中間層と呼ばれている酸化マグネシウム( $MgO$ )やバリウムシリケート( $Ba_2SiO_4$ )が基体(1)のニッケルの結晶粒界や基体(1)と電子放射物質層(5)との界面に集中的に形成されるため、上式(1)および(2)の反応がこれら中間層中のマグネシウムおよびシリコンの拡散速度に律速され、過剰Baの供給が不足するためである。電子放射物質層中に希土類金属酸化物が含まれる場合は、酸化スカンジウム( $Sc_2O_3$ )を例にとり説明すると、陰極動作時の基体(1)と電子放射物質層(5)との界面では基体(1)中を拡散移動してきた還元剤の一部と酸化スカンジウム( $Sc_2O_3$ )が(3)式の様に反応して少量の金属状のスカンジウムが生成され、金属状のスカンジウムの一部は

合金からなる基体上で、電子放射物質層が被着される面にNi-W、Ni-Moなどの合金層をコーティングする直熱型の陰極技術が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

この様に構成された電子管用陰極においては、希土類金属酸化物が過剰Baの供給を改善するものの、過剰Baの供給速度は基体のニッケル中の還元剤の拡散速度に律速され、 $2\text{ A/cm}^2$ 以上の高電流密度動作での寿命特性は著しく低くなるという課題を有していた。

また、後者に示したものにおいては、基体自身に電流を流しその発熱を利用して電子放射物質層から熱電子を放射させる直熱型陰極固有の問題点である基体の熱変形を、Ni-W、Ni-Moなどの合金層を基体上にコーティングすることにより、改善するものであり、高電流密度動作を可能にすることができなかった。

〔課題を解決するための手段〕

この発明に係る電子管用陰極は、少なくとも一

の金属層(13)上に被着され、少なくともバリウムを含み、他にストロンチウムあるいは／およびカルシウムを含むアルカリ土類金属酸化物(11)を主成分とし、0.01～25重量%の酸化スカンジウム、酸化イットリウムなどの希土類金属酸化物を含む電子放射物質層である。

次に、この様に構成された電子管用陰極において、基体(1)への金属層(13)の形成方法について説明すると、まず少量のSi、Mgを含有するNi基体(1)を陰極スリーブ(2)に溶接した後、この陰極基体部を例えば電子ビーム蒸着装置内に配設し、 $10^{-8} \sim 10^{-6}\text{ Torr}$ 程度の真空雰囲気中でWを電子ビームで加熱蒸着するものである。その後、この陰極基体部を例えば水素雰囲気中で $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ で加熱処理をするが、これは上記金属層(13)内部あるいは表面に残存する酸素などの不純物を除去し、またこの金属層(13)を焼結あるいは再結晶化あるいは基体(1)中への拡散をさせるためである。この様な方法で金属層(13)が形成された陰極基体

種の還元剤を含有してなる基体上にこの還元剤の少なくとも一種より還元性が同等か、または小さく、かつニッケルより還元性が大きい金属を主成分とする金属層を形成するとともに、この金属層上に少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属酸化物を主成分とし、0.01～25重量%の希土類金属酸化物を含む電子放射物質層を被着形成させたものである。

〔作用〕

この発明においては、基体中の還元剤に加え、基体上に形成された金属層が過剰Baの供給に寄与するとともに、界面でこの金属層が安定して中間層の分解効果を有する希土類金属の生成にも寄与するので、特に $2\text{ A/cm}^2$ 以上の高電流密度動作での寿命特性が著しく向上するものである。

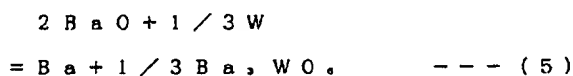
〔発明の実施例〕

以下にこの発明の一実施例を第1図に基づいて説明する。図において、(13)は基体(1)の上面に形成された例えばW、Mo、Ta、Cr、Siなどの少なくとも一種の金属層、(5)はこ

部に従来と同様に電子放射物質層(5)を被着形成するものである。第3図はこの様な方法で作成した本発明を実施してなる電子管用陰極を通常のテレビジョン装置用ブラウン管に装着し、通常の排気工程をへて完成したブラウン管を電流密度 $2\text{ A/cm}^2$ の条件で動作させた時の寿命特性を、従来例と比較して示したものである。ここで、金属層(13)としては膜厚 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のW膜を形成し、水素雰囲気中で $1000^\circ\text{C}$ で加熱処理を施した。なお、電子放射物質層(5)としては、比較のため実施例および従来例ともに、7重量%の酸化スカンジウムを含むアルカリ土類金属酸化物(11)を用いた。この第3図から明らかなように、本実施例のものは従来例のものに比べ寿命中のエミッション劣化が著しく少ないものである。

この様に、この発明を実施してなる電子管用陰極の優れた特性の原因は以下の様に考えられる。即ち、この発明の金属層(13)は膜厚の薄い層として形成されているので、動作時において金属層(13)は基体(1)のNiの結晶粒上にのみ

分布し、このNiの結晶粒界は基体(1)上面で電子放射物質層(5)側に露出しているので、基体(1)中の還元剤は金属層(13)の影響を受けず前述の反応式(1)、(2)に基づき過剰Baを供給する。それに加えて、金属層(13)であるWは次式(5)の様に、電子放射物質層(5)の還元による過剰Baの供給にも寄与する。



さらに、Wは基体(1)中の還元剤であるSi、Mgよりも還元性が小さいが、基体(1)のNi粒子上に分布しているので、電子放射物質層(5)内の酸化スカンジウムとの反応が比較的容易に起こり、中間層分解の効果を有するScの生成にも寄与する。

金属層(13)がWである場合を例にとり説明したが、金属層(13)は基体(1)中の還元剤の少なくとも一つの還元剤よりも還元性が同等ま

い。これは、金属層(13)の厚みが $2.0\mu m$ 以上では基体(1)中の還元元素の電子放射物質層(5)への拡散がこの金属層(13)によって律速され、還元元素によるBa供給が不足するためである。

金属層の形成した基体は真空中または還元雰囲気中で最高温度が $800\sim 1100^\circ C$ で加熱処理を施すことが望ましい。この加熱処理により、金属層(13)を主に基体(1)のNi粒子上に分布するように制御することが可能になり、基体(1)中の還元元素の電子放射物質層(5)への拡散が適正に維持できる。

この発明を実施してなる電子管用陰極はテレビ用ブラウン管や撮像管に適用可能であるが、投射型テレビあるいは大型テレビなどのブラウン管に適用して高電流で動作することにより、高輝度化が実現できる。特にハイビジョンテレビ用ブラウン管の高輝度化に有効である。また、ディスプレイモニタ用ブラウン管に高電流密度で適用すること、即ち電流取出し面積を従来より小さくして適

たは小さく、Niより還元性大きいことが望ましい。その理由は、金属層(13)の還元性がNiより小さいと過剰Baの供給効果が少なく、基体(1)中の還元剤の還元性より大きいと過剰Baの主たる供給反応は金属層(13)と電子放射物質層(5)との界面で起こり、基体(1)中の還元剤の過剰Ba供給効果が小さくなり、上述した酸化スカンジウムの中間層分解効果の特性への寄与が小さくなるからである。

上記金属層(13)としては基体(1)中の還元剤の構成に依存するが、W、Mo、Ta、Cr、Si、Mgなどの少なくとも一種の金属を選択すれば良い。また、上記金属層(13)は基体(1)中の還元剤の少なくとも一つの還元剤よりも還元性が同等または小さくNiより還元性大きい金属に、Niの還元性以下の金属、例えばNiを加えた合金層で構成しても良い。

また、上記金属層(13)の厚みが $2.0\mu m$ 以下であることが望ましく、特に $0.8\mu m$ 以下であると高電流密度動作での寿命特性向上が著し

用することにより、従来よりも高精細のブラウン管が実現できる。

#### 【発明の効果】

この発明は以上述べた様に少なくとも一種の還元剤を含有してなる基体上にこの還元剤の少なくとも一種より還元性が同等、または小さく、かつニッケルより還元性大きい金属を主成分とする金属層を形成し、この金属層上に少なくともバリウムを含むアルカリ土類金属酸化物を主成分として、 $0.01\sim 25$ 重量%の希土類金属酸化物を含む電子放射物質層を被着形成させたので、従来の酸化物陰極では適用困難であった $2A/cm^2$ 以上の高電流密度動作を可能にし、従来では困難であった高輝度、高精細のブラウン管を実現するという効果を有する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例を示す断面図、第2図はこの発明を実施してなる電子管用陰極を装着したブラウン管の寿命試験時間とエミッション電流比を示す特性図、第3図は従来の電子管用陰



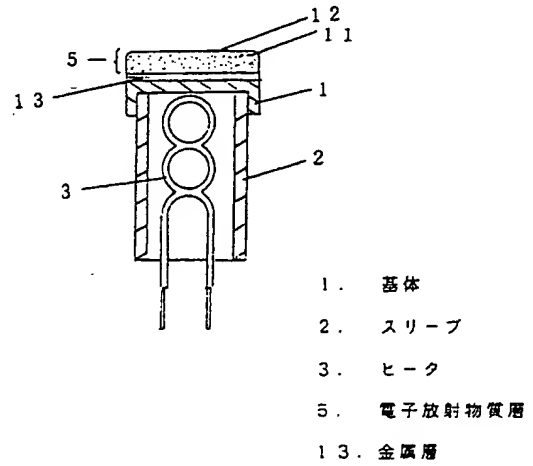
極の構造を示す断面図である。

図において、(1)は基体、(5)は電子放射物質層、(13)は金属層である。

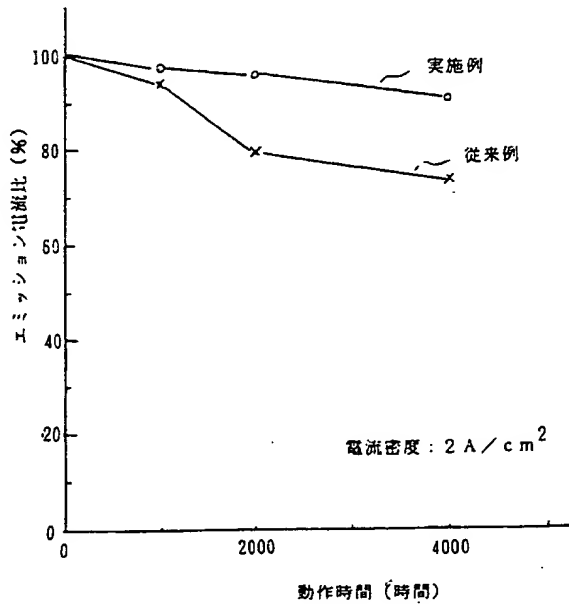
なお、各図中同一符号は同一または相当部分を示す。

代理人 大岩 増雄

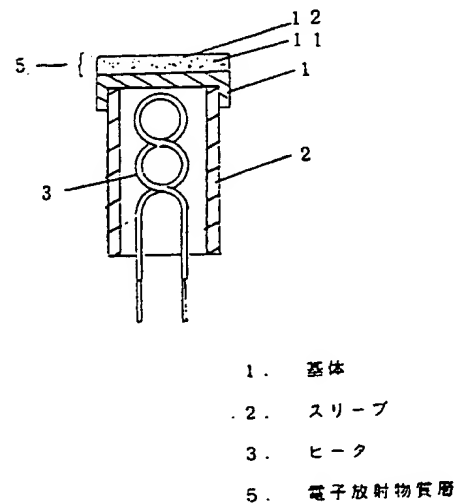
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第1頁の続き

|      |    |     |                                       |
|------|----|-----|---------------------------------------|
| ⑫発明者 | 渡部 | 勲二  | 神奈川県鎌倉市大船2丁目14番40号 三菱電機株式会社生活システム研究所内 |
| ⑬発明者 | 中西 | 寿夫  | 京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内         |
| ⑭発明者 | 佐野 | 金治郎 | 京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内         |
| ⑮発明者 | 鎌田 | 豊一  | 京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内         |
| ⑯発明者 | 新庄 | 孝   | 京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機株式会社京都製作所内         |